

⑫ 公開特許公報(A)

平2-308806

⑤Int. Cl.⁵C 08 F 283/12
299/00

識別記号

MQV
MRM

庁内整理番号

7142-4J
7445-4J

④公開 平成2年(1990)12月21日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑭発明の名称 ポリフルオロオレフィン-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体およびその製造方法

⑰特 願 平1-132086

⑱出 願 平1(1989)5月25日

⑲発明者 松 本 誠 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
 ⑲発明者 吉 田 洋 文 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
 ⑲発明者 渡 辺 純 一 郎 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
 ⑲発明者 舟 橋 裕 一 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
 ⑲出 願 人 東芝シリコン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号
 ⑲出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
 ⑲代 理 人 弁理士 須 山 佐 一 外1名
 最終頁に続く

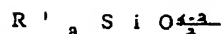
明 細 書

1. 発明の名称

ポリフルオロオレフィン-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 平均組成式

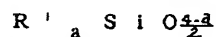


(式中、 R^1 は置換または非置換の1価の有機基を、 a は1.80~2.02の数を示し、 R^1 のうち0.02%~10%はエチレン性不飽和基を含む基である)で表され、かつけい素原子数が100~10,000の範囲の変性ポリオルガノシロキサン5~80重量%に、
 (B) 不飽和結合を形成している炭素原子上にフッ素原子が結合したフルオロオレフィンモノマー95~20重量%をグラフト重合させて成ることを特徴とするポリフルオロオレフィンポリオルガノシロキサングラフト共重合体。

(2) 請求項1において、前記ポリフルオロオレフィン-ポリシロキサングラフト共重合体中のフルオロオレフィンモノマー成分の60モル%以下が

他の共重合性モノマーで置換されていることを特徴とするポリフルオロオレフィン-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体。

(3) (A) 平均組成式



(式中、 R^1 は置換または非置換の1価の有機基を、 a は1.80~2.02の数を示し、 R^1 のうち0.02%~10%はエチレン性不飽和基である)で表され、かつけい素原子数が100~10,000の範囲の変性ポリオルガノシロキサン5~80重量%と、

(B) 不飽和結合を形成している炭素原子上にフッ素原子が結合したフルオロオレフィンモノマー95~20重量%とをラジカル重合開始剤によって、グラフト重合させることを特徴とするポリフルオロオレフィン-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリオルガノシロキサンにフルオ

ロオレフィンモノマーをグラフト重合させて成るポリフルオロオレフィン-ポリシロキサングラフト共重合体とその製造方法に関する。

(従来の技術)

耐熱、耐油、耐寒の三特性を兼ね備えたエラストマーに対する市場の要求は大きく、たとえばフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体などの含フッ素エラストマーは、優れた耐熱性、耐油性を有するが、耐寒性が不充分である。一方、ジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサンなどを主成分とするシリコン系エラストマーは優れた耐熱性、耐寒性を示すが、耐油性が不充分である。そして、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルシロキサンを主成分とするフルオロシリコン系エラストマーやフルオロフォスファゼン系エラストマーが前記の諸特性を満

- 3 -

な機能乃至特性を付与するのに必要となる高重合度シロキサンの適用が困難である。特開昭62-280225号公報には、光照射でラジカルを発生する反応性基を両端末に有するポリオルガノシロキサンとフルオロオレフィンを、光照射下、溶液中でラジカル重合を行なうことにより熱可塑性エラストマー状のABA型ブロック共重合体を得ることが記載されている。しかし、この両端末反応性基含有シロキサンの合成はきわめて複雑であり、また重合条件も光照射、溶液中に限られてしまうなど、工業的に多くの問題点がある。しかも、生成物はブロック共重合体であるため、ポリオルガノシロキサン、ポリフルオロオレフィン双方の特性を充分に引き出すことができない。また、特開昭63-108029号公報には、それぞれに水酸基を含有したポリオルガノシロキサンと、含フッ素エポキシド開環重合体とのポリイソシアネート化合物を介したカップリング反応により、含フッ素ブロック共重合体を製造し、この共重合体を繊維処理に用いた場合、柔軟性、撥水、撥油性が付与できる旨開

- 5 -

たすエラストマーとして開発されているが、極めて高価であるために、市場の要請に充分応じているとは言えない。

耐熱、耐油性に優れた含フッ素エラストマーと、耐熱、耐寒性に優れたシリコン系エラストマーとをブレンドすることによって、両者の長所を併有させ、欠点を補なわせようとする試みは既に知られている。しかし、このような試みは含フッ素エラストマーとシリコン系エラストマーの相溶性の欠除などによって実用的には成功していない。

このような事情から前記各エラストマーのベースポリマーとなるポリフルオロオレフィンとポリオルガノシロキサンの両ポリマーを化学的に結合させる試みがなされている。たとえば特開昭63-95207号公報には片末端2-フルオロアクリロキシ基含有ポリオルガノシロキサンと2-フルオロアクリル酸エステルをラジカル重合して成る共重合体が開示されている。しかし、含フッ素モノマーと共重合性の点で使用できるのは低重合度ポリシロキサンに限られ、シリコンゴムとしての一般的

- 4 -

示されている。しかし、含フッ素重合体はエポキシドの開環重合体に限られ、フルオロオレフィン重合体については何等触れられていない。

さらに、特開昭56-28219号公報には、側鎖にエポキシ基を含んだフルオロオレフィン重合体と、アミノ基含有ポリオルガノシロキサンとのカップリング反応により、グラフト共重合体の得られることが記載されている。しかし、この場合には予め、複雑な方法によってそれぞれの重合体を合成しておく必要があるし、また、カップリング反応に際して反応の円滑有利な進行、均一な反応などを考慮すると溶液反応に限られてしまうなど問題点が多い。また、このグラフト共重合体には、アミノ基およびヒドロキシル基が、残存するため、耐熱性、耐薬品性に劣る。

前記カップリング法に変わるグラフト共重合体の構築方法として、特開昭50-109282号公報には、ビニル基またはアリル基含有ポリオルガノシロキサンのエマルジョン中でビニル系モノマーをレッドックス開始剤を用いて重合することにより、種々

- 6 -

の樹脂の耐衝撃強度を改善することが記載されている。しかし、ビニル基またはアリル基含有ポリオルガノシロキサンとビニルモノマーとの共重合性を十分に改善するには至らず、またゴム状弾性体への適用も難しいという問題があり、本目的のポリフルオロオレフィン-ポリシロキサン共重合体の合成に適用することは困難である。

(発明が解決しようとする課題)

上記詳説したように耐熱性、耐油性および耐寒性などを兼備したエラストマーの開発がいろいろ試みられているが、特性的な面や製造上複雑な工程を要するなどの問題点があり、実用上満足し得る状態とは言い難い。

本発明はこのような従来技術の課題に対処してなされたもので、耐油性、耐寒性、耐熱性、耐候性ならびに耐薬品性に優れた新規なポリフルオロオレフィン-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体およびその製造方法を提供することを目的とする。

[発明の構成]

- 7 -

原子に結合した有機基の総量に対して、0.02~10%の範囲で併せ有するものである。

このエチレン性不飽和基としては、

一般式: $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-(\text{CH})_n-$... (I)

一般式: $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{R}^2 \\ | \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_m$... (II)

一般式: $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{R}^1 \\ | \end{array} - \text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^4-$... (III)

で表わされるものが例示される。その他、エチレン性不飽和基を含む基として、

一般式 $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_n-$... (IV)

が例示される。ただし、上記式中 n は1~6の整数、 m は0~10の整数を表わす。

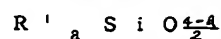
上記(I)式で表わされるエチレン性不飽和を含む基としては、ビニロキシプロピル基、ビニロキシエトキシプロピル基、ビニロキシエチル基、ビニロキシエトキシエチル基などが例示され、好ましくはビニロキシプロピル基、ビニロキシエトキシプロピル基である。

- 9 -

(課題を解決するための手段)

本発明は

(A) 平均組成式



(式中、 R^1 は置換または非置換の1価の有機基を、 a は1.80~2.02の数を示し、 R^1 のうち0.02%~10%はエチレン性不飽和基を含む基である)で表され、かつけい素原子数が100~10,000の範囲の変性ポリオルガノシロキサン5~80重量%に、(B)不飽和結合を形成している炭素原子上にフッ素原子が結合したフルオロオレフィンモノマー、必要に応じてこの(B)成分の一部(フルオロオレフィンモノマー成分中の60モル%以下)をその他の共重合性モノマーで置換したモノマー成分95~20重量%をグラフト重合させたこと乃至させることを骨子としている。

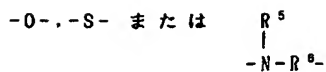
本発明に係るポリフルオロオレフィン-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体を成す一方の成分、つまり(A)成分の変性ポリオルガノシロキサンは、エチレン性不飽和基を含む基をケイ素

- 8 -

エチレン性不飽和基が上記(II)式で表される場合、 R^2 は水素原子または炭素数1~6のアルキル基、好ましくは水素原子または炭素数1~2のアルキル基、さらに好ましくは水素原子またはメチル基である。この(II)式で表される基としては、ビニルフェニル基、イソプロベニルフェニル基などが例示され、好ましくはビニルフェニル基である。またこれら(II)式で表されるエチレン性不飽和基を含む基としては、ビニルフェニル基、1-(ビニルフェニル)エチル基、2-(ビニルフェニル)エチル基、(ビニルフェニル)メチル基、イソプロベニルフェニル基、2-(ビニルフェノキシ)エチル基、3-(ビニルベンゾイルオキシ)プロピル基、3-(イソプロベニルベンゾイルアミノ)プロピル基などが例示され、好ましくはビニルフェニル基、2-(ビニルフェニル)エチル基、1-(ビニルフェニル)エチル基である。

エチレン性不飽和基が上記(III)式で表される場合、 R^1 は水素原子またはメチル基である。また R^4 は炭素原子数が1~6個のアルキレン基、

- 10 -



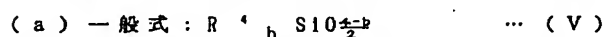
で示される基であり、 R^5 は炭素数 1～8 個の 1 価の炭化水素基もしくは (メタ) アクリロイル基、 R^6 は炭素数 1～8 個のアルキレン基である。この (Ⅲ) 式で表されるエチレン性不飽和基を含む基としては、 γ -アクリロキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、N-メタクリロイル-N-メチル- γ -アミノプロピル基、N-メタクリロイル-N-メチル- γ -アミノプロピル基、N-アクリロイル-N-メチル- γ -アミノプロピル基、N,N-ビス (メタクリロイル) γ -アミノプロピル基、などが例示され、好ましくは N-メタクリロイル-N-メチル- γ -アミノプロピル基、N-アクリロイル-N-メチル- γ -アミノプロピル基である。

また、エチレン性不飽和基を含む基が上記 (Ⅳ) 式で示される場合、 n は 0～10 の整数である。この (Ⅳ) 式で表わされるエチレン性不飽和基を含む基としては、ビニル基、アリル基、ホモアリル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基などが例示

— 1 1 —

が選ばれる。つまり、けい素原子数が 100 未満であると得られるゴム組成物の低温衝撃強度や脆化温度が不満足となり、10,000 を超えると合成が困難になるとともに加工性が低下する。

本発明に係るポリフルオロオレフィン-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体における前記 (A) 成分の変性ポリオルガノシロキサンは



(式中 R^4 は置換または非置換の 1 価の炭化水素基を、 b は 0～3 の整数を示す)

で表わされる構造単位を有するポリオルガノシロキサンと、(b) エチレン性不飽和基を含む基およびアルコキシシリル基を分子中に併せ有するシラン化合物もしくはこれを加水分解したシロキサン化合物であるところのグラフト交叉剤とを、触媒の存在下に重縮合させることによっても得られる。

本発明に使用される前記 (a) 成分のポリオルガノシロキサンは、上記 (V) 式で表される構造単位を有するものであり、この構造は直鎖状、分

— 1 3 —

され、好ましくはビニル基、アリル基である。

本発明において、これらのエチレン性不飽和基を含む基の含有量がケイ素原子に結合した有機基の総量に対して 0.02% 未満では、変性ポリオルガノシロキサン (A) とフルオロオレフィンモノマー (B) とのグラフト重合において、高いグラフト率が得られず、その結果、変性ポリオルガノシロキサン (A) とグラフト重合された、ポリフルオロオレフィン間の界面接着力が低下し、機械的特性、耐油性、耐寒性、耐熱性に優れたポリフルオロオレフィン-ポリシロキサングラフト共重合体を得られない。

一方、エチレン性不飽和基を含む基の含有量がケイ素原子に結合した有機基の総量に対して 10% を超えると、フルオロオレフィンモノマー (B) のグラフト率は増大するが、逆にグラフトされたポリフルオロオレフィンが低重合度となるため、十分なゴム強度が得られない。

さらに、本発明においてポリオルガノシロキサンは、ケイ素原子数が 100～10,000 の範囲のもの

— 1 2 —

岐状または環状など特に限定はないが、環状構造を有するポリジオルガノシロキサンが好ましい。また、この (a) 成分のポリオルガノシロキサンが有する置換または非置換の 1 価の炭化水素基としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した置換炭化水素基などを挙げることができる。このような (a) 成分のポリオルガノシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物が例示されるが、その他直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを用いてもよい。

なお、(a) 成分のポリオルガノシロキサンは、あらかじめ重縮合された、たとえばポリスチレン換算の重量平均分子量が 500～10,000 程度のポリオルガノシロキサンであってもよい。また、この

— 1 4 —

ような場合、ポリオルガノシロキサンの分子鎖末端は、たとえば水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されているものでもよい。

上記した(b)成分のグラフト交叉剤は、エチレン性不飽和基を含む基とアルコキシシリル基とを合わせ持つシラン化合物もしくはこれを加水分解したシロキサン化合物である。このようなグラフト交叉剤としては、具体的には、(ビニロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(ビニロキシエトキシプロピル)メチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、1-(p-ビニルフェニル)メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルフェノキシ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、1-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、1-(0-ビニルフェニル)-1,1,2-

- 15 -

ビニルジメチルエトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、5-ヘキセニルメチルジエトキシシラン、7-オクテニルエチルジエトキシシランなどのシラン化合物およびこれを加水分解したシロキサン化合物が例示され、これらを単独あるいは2種以上の混合物として用いる。

なお、上述したグラフト交叉剤として好ましいものは、(ビニロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(ビニロキシエトキシプロピル)メチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、1-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、N-メタクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシランであり、さらに好

- 17 -

リメチル-2,2-ジメトキシジシラン、1-(p-ビニルフェニル)-1,1-(ジフェニル-3-エチル-3,3-ジエトキシジシロキサン、m-ビニルフェニル[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジフェニルシラン、[3-(p-イソプロベニルベンゾイルアミノ)プロピル]フェニルジプロポキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-メタクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス(メタクリロイル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス(アクリロイル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メタクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピルフェニルジエトキシシラン、1-メタクリロキシプロピル-1,1,3-トリメチル-3,3-ジメトキシジシロキサン、ビニメチルジメトキシシラン、ビニルエチルジイソプロポキシシラン、

- 16 -

ましくは(ビニロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、N-メタクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシランなどのシラン化合物およびこれを加水分解したシロキサン化合物である。

この(b)成分のグラフト交叉剤の使用量は、エチレン性不飽和基の量として、得られる変性ポリオルガノシロキサン(A)の置換または非置換の1価の有機基R'の総量に対して0.02%~10%、好ましくは0.1%~3%がエチレン性不飽和基を含む基となるように選択される。また、変性ポリオルガノシロキサン(A)の分子中に、エチレン性不飽和基を含む基を少なくとも2個導入することが好ましい。

上記(A)の変性ポリオルガノシロキサンは、上記した(a)成分のオルガノシロキサンと(b)成分のグラフト交叉剤とを、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸などの触媒の存在下にホモキサーなどを用いて、せん断混合し、

- 18 -

重縮合させることによって得ることができる。ここで用いた触媒は、オルガノシロキサンの重合触媒として作用するほか、縮合開始剤となる。この触媒の使用量は、(a)成分のポリオルガノシロキサンおよび(b)成分のグラフト交叉剤の合計量に対して、0.1～5重量%程度、好ましくは0.3～3重量%である。

なお、この際の水の使用量は、(a)成分のオルガノシロキサンおよび(b)成分のグラフト交叉剤の合計量100重量部に対して、通常、100～500重量部、好ましくは200～400重量部である。また、縮合温度は通常、5～100℃である。

また、この変性ポリオルガノシロキサン(A)の製造に際し、得られるポリマーの機械的特性を向上させるために、第3成分として架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、たとえばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシランなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。この架橋剤の

— 19 —

変性ポリオルガノシロキサンと、(B)成分のフルオロオレフィンモノマーをあるいは必要に応じて(B)成分の一部をその他の共重合性モノマー(C)で置き換えたものをグラフト共重合させることによって、本発明のポリフルオロオレフィン、ポリシロキサングラフト共重合体が得られる。

上記(B)成分のフルオロオレフィンモノマーとは、不飽和結合炭素原子上に少なくとも1フッ素原子が直接結合した化合物であり、たとえばフッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、などの1種または2種以上を挙げることができる。

また、(C)成分のその他の共重合性モノマーとしては、ヒドロペンタフルオロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、クロロペンタフルオロアセトン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン、メチルビニルエーテル、(メタ)アクリル酸、エチル(メタ)アクリレートのような(メ

— 21 —

添加量は、(a)成分のオルガノシロキサンおよび(b)成分のグラフト交叉剤の合計量に対して、10重量%以下程度、好ましくは5重量%以下である。

こうして得られるポリオルガノシロキサンのエマルジョンは、乳化剤として用いた有機スルホン酸により酸性となっているため、用途に応じてアルカリで中和する必要がある。

このアルカリとしてはたとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエタノールアミン、トリエチルアミンなどが用いられる。

このようにして得られる(A)成分の変性ポリオルガノシロキサンは、エチレン性不飽和基を含む基をケイ素原子に結合した有機基の総量に対して0.02～10%の範囲で有しており、ポリスチレン換算重量平均分子量は、通常1万～100万、好ましくは5万～30万である。すなわち、けい素原子数として、100～10,000を含んでいる。

次に、このようにして製造された(A)成分の

— 20 —

タ)アクリル酸エステル、塩化ビニルなどの単量体の1種または2種以上が例示される。

なお、(A)成分の変性ポリオルガノシロキサンに、(B)成分のフルオロオレフィンモノマーを重合する際の使用割合は、(A)成分5～80重量%に対して(B)成分95～20重量%であり、好ましくは(A)成分10～65重量%に対し、(B)成分90～35重量%である(ただし、(A)成分と(B)成分の合計量を100重量%とする)。または(C)成分を(B)成分の置き換えで使用する場合、(B)成分の60モル%以下であり、好ましくは50モル%以下である(ただし、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計量を100重量%とする)。(A)成分の変性ポリオルガノシロキサンが5重量%未満では十分な耐寒性が得られず、80重量%を超えると、十分な耐油性が得られない。

本発明のポリフルオロエチレン—ポリシロキサングラフト共重合体を製造するに際しては、変性ポリオルガノシロキサン(A)にフルオロオレフィンモノマー(B)とその他の共重合性モノマー

— 22 —

(C)を通常のラジカル重合開始剤でグラフト重合することによって行われる。

また、ラジカル重合開始剤としては、たとえばクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどの有機ハイドロパーオキシド類からなる酸化剤と、含糖ピロリン酸鉄処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸鉄処方／スルホキシレート処方の混合処方などの還元剤との組み合わせによるレドックス系の開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；アソビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アソビスイソブチレート、2-カルバモイルアザイソブチロニトリルなどのアソ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物などを挙げることができ、好ましいものはレドックス系の開始剤である。

これらのラジカル重合開始剤の使用量は、使用されるビニルモノマー100重量部に対して、通常0.5～5重量部程度である。なお、この際のラジ

— 23 —

液状飽和炭化水素の如き分散安定剤、pH調整剤、pH緩衝剤、重合促進剤などを適宜添加併用し得るものである。また、分子量調節のために、必要に応じて連鎖移動剤の添加が可能である。連鎖移動剤としては、例えば四塩化炭素のペンタン、n-ヘキサン、イソペンタン、トリクロロフルオロメタン、メタノール等が、フルオロオレフィンモノマーに対して0.02～1重量%使用される。

しかして、重合反応は、(A)成分の変性ポリオルガノシロキサンと(B)成分および(C)成分のモノマー合計量100重量部に対して、通常、水を100～1000重量部使用し、重合温度-20～100℃、圧力5～200 kg/cm²、重合時間0.1～10時間の条件で行なわれる。

なお、乳化重合の場合は、(a)成分のオルガノシロキサンと(b)成分のグラフト交叉剤との縮合によって得られる(A)成分の変性ポリオルガノシロキサンを含有するエマルジョンに直接、(B)および(C)成分のモノマーとラジカル重合開始剤を仕込むことによって実施することでも

— 25 —

カル重合は、乳化重合あるいは溶液重合によって実施することが好ましい。乳化重合に際しては、公知の乳化剤、上述したようなラジカル重合開始剤、連鎖移動剤などが使用される。

ここで乳化剤としては、各種界面活性剤が採用可能であり、通常は多弗素化脂肪族カルボン酸の水溶性塩類、多弗素化塩素化脂肪族カルボン酸の水溶性塩類、多弗素化脂肪族アルコールの燐酸エステル塩もしくは硫酸エステル塩等従来公知乃至周知の多弗素化或いは多弗素化塩素化アルキル系の界面活性剤が好ましく使用される。又、通常の界面活性剤、特にオレフィンを乳化させるのに好適な水溶性脂肪族アルコールの硫酸エステル塩或いは芳香族スルホン酸塩等も使用可能であり、これらの界面活性剤を単独或いは併用しても良い。これらの界面活性剤を使用する場合には、通常水性媒体に対して0.001～10重量%の割合で使用することができるが、経済性などを考慮した場合0.001～5重量%程度の使用が好ましい。その他、例えば三弗化三塩化エタン、液状塩素化炭化水素、

— 24 —

きる。一方、溶液重合の場合は、(A)成分の変性ポリオルガノシロキサンを有機溶媒に溶解し、(B)、(C)成分のモノマー、ラジカル開始剤、必要に応じて連鎖移動剤、各種添加剤を仕込んでラジカル重合させる。この溶液重合に使用される有機溶媒としては、例えば、トルクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、ジフルオロエタンなどのクロロフルオロアルカン類が特に好ましい。また、有機溶媒の量は、(A)成分の変性ポリオルガノシロキサンと(B)および(C)成分のモノマー100重量部に対して80～500重量部使用し、重合温度

-40℃～+150℃、圧力1～50 kg/cm²、重合時間1～10時間の条件下で溶液重合される。この溶液重合の方法によれば、乳化重合の場合よりも不純物を著しく減少させることができる。

こうして合成したグラフト共重合体の精製は、

— 26 —

乳化重合法により合成した場合、塩凝固法により凝固させ、充分に水洗したのち、乾燥することなどによって行い、溶液重合法によって合成した場合は、水蒸気蒸溜によって未反応のモノマーと有機溶媒を留去したのち、得られたポリマーの塊を乾燥することなどにより行う。

(作 用)

本発明に係るポリフルオロオレフィン-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体は、フルオロオレフィン単量体と高い共重合性を持つエチレン性不飽和基を含有したシリコーン幹分子に、フルオロオレフィン単量体をグラフト共重させた分子構造を採っている。したがって高いグラフト率(効率)が達成されており、ポリフルオロオレフィンとポリオルガノシロキサン双方のセグメントの特性を充分に引出せる結果、耐熱性、耐薬品性、耐油性、耐寒性など各種性能が優秀であり、加硫物乃至製品の強度、硬度、伸びなど機械的性質も良好である。故に、かかる性能を利用して、各種分野で広範囲な用途、目的に適用し得る。さらに、

- 27 -

p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン2.0部とオクタメチルシクロテトラシロキサン98.0部とを混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸溜水300部中に加え、ホモミキサーにより3分間攪拌して乳化分散させた。

この混合分散液を、コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら90℃で6時間加熱し、5℃で24時間冷却することによって縮合を完結させ、変性ポリオルガノシロキサンを生成させた。

(以下余白)

- 29 -

本発明に係るグラフト共重合体は、非粘着性、潤滑性、低硬度、柔軟性、高充填性など従来のフッ素ゴムに見られなかった特徴的な性質も有している。また、内部可塑効果によって、コンパウンドムーニーが低下し、成形性が著しく向上する。しかして、これらの特徴的な性質を利用して、各種シール材例えばスチームシール、オイルシール、O-リングおよびパッキングをはじめ、引布、耐食コート、非粘着・潤滑コート、耐油コートなどに利用できる。特に、従来のフッ素ゴムにない高充填性が付与されている為、高速躍動部におけるシール材として有用である。また、成形品あたりのコストの低下という経済的な利点も有している。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り、重量部および重量%を示す。

先ず、変性ポリオルガノシロキサンの合成について説明する。

合成例 1

- 28 -

上記によって得た変性ポリオルガノシロキサン中のオクタメチルシクロテトラシロキサンの縮合率は90.3%であった。

そして、この変性ポリオルガノシロキサンエマルジョンを炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和して、変性ポリオルガノシロキサンエマルジョン(E-1)を得た。なお、E-1について生成したポリマーを塩析して測定したところ、平均重合度はけい素原子数で5,200、ポリマーの有機基中のp-ビニルフェニル基の割合は0.38%であった。

合成例 2

p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン3.0部、オクタメチルシクロテトラシロキサン98.4部、メチルトリメトキシシラン0.5部、ヘキサメチルジシロキサン0.1部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸溜水300部中に加え、ホモミキサーにより3分間攪拌して乳化分散させた。

この混合分散液を用いて、加熱後の冷却を20℃で行う以外は合成例1の場合と同一条件で変性ポ

- 30 -

リオルガノシロキサンを生成させた。得られた変性ポリオルガノシロキサン中のオクタメチルシクロテトラシロキサンの縮合率は92.6%であった。

次いで、この変性ポリオルガノシロキサンエマルジョンを炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和して、変性ポリオルガノシロキサンエマルジョン(E-2)を得た。なお、E-2より生成したポリマーを塩析して測定したところ、平均重合度はけい素原子数で2,800、ポリマーの有機基中のp-ビニルフェニル基の割合は0.57であった。

合成例3

テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン0.6部とオクタメチルシクロテトラシロキサン99.4部とを混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸留水300部中に加え、ホモキサナーにより3分間攪拌して乳化分散させた。

この混合分散液を用い、合成例1の場合と同一条件で変性ポリオルガノシロキサンを生成させた。得られた変性ポリオルガノシロキサン中のオクタ

— 31 —

であった。

次いで、この変性ポリオルガノシロキサンエマルジョンを炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和して、変性ポリオルガノシロキサン(E-4)を得た。なお、E-4より生成したポリマーを塩析して測定したところ、平均重合度はけい素原子数で5,100、ポリマーの有機基中のビニロキシエトキシプロピル基の割合は0.57%であった。

合成例5

N-メタクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン4.0部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン96.0部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸留水300部中に加え、ホモキサナーにより3分間攪拌して乳化分散させた。

この混合分散液を用い、合成例1の場合と同一条件で変性ポリオルガノシロキサンを生成させた。得られた変性ポリオルガノシロキサン中のオクタメチルシクロテトラシロキサンの縮合率は89.6%であった。

— 33 —

メチルシクロテトラシロキサンの縮合率は91.6%であった。

次いで、この変性ポリオルガノシロキサンエマルジョンを炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和して、変性ポリオルガノシロキサンエマルジョン(E-3)を得た。なお、E-3より生成したポリマーを塩析して測定したところ、平均重合度はけい素原子数で4,300、ポリマーの有機基中のビニル基の割合は0.51%であった。

合成例4

(ビニロキシエトキシプロピル)メチルジメトキシシラン5.0部とオクタメチルシクロテトラシロキサン95.0部とを混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸留水300部中に加え、ホモキサナーにより3分間攪拌して乳化分散させた。

この混合分散液を用い、合成例1の場合と同一条件で変性ポリオルガノシロキサンを生成させた。得られた変性ポリオルガノシロキサン中のオクタメチルシクロテトラシロキサンの縮合率は92.3%

— 32 —

次いで、この変性ポリオルガノシロキサンエマルジョンを炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和して変性ポリオルガノシロキサン(E-5)を得た。なお、E-5より生成したものを塩析して測定したところ、平均重合度はけい素原子数で4,800、ポリマーの有機基中のN-メタクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピル基の割合は0.72%であった。

合成例6(比較用)

p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン0.05部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン99.95部とした以外は、合成例1の場合と同一条件で変性ポリオルガノシロキサンエマルジョン(E-6)を得た。なお、E-6より生成したポリマーを塩析して測定したところ、平均重合度はけい素原子数で5,500、ポリマーの有機基中のp-ビニルフェニル基の割合は0.01%であり、またポリマー1分子中のp-ビニルフェニル基の個数は2個未満であった。

次に、以上の合成例1~6でそれぞれ得た本発明に係る変性ポリオルガノシロキサンを用い、本

— 34 —

発明のポリフルオロオレフィン-ポリシロキサングラフト共重合体を製造した例について説明する。

実施例 1

電磁攪拌機付きの内容量500mlのステンレス型オートクレーブに、先ず合成例1で得た変性ポリオルガノシロキサンエマルジョン(E-1)110g(固形分25g)と、脱イオン脱酸素水140g、過硫酸アンモニウム0.80g、重亜硫酸ナトリウム0.15g、リン酸ナトリウム2水塩5g、パーフルオロオクタン酸アンモニウム1.25gを仕込み、系内を充分に窒素置換した。

次いで、前記オートクレーブにテトラフルオロエチレン(モノマー)14gを仕込み300rpmで攪拌しながら、80℃に昇温して、重合反応を開始した。そして反応開始時の圧力を一定に保つため、反応中、テトラフルオロエチレンの補給を行なった。重合反応は6時間を要して行なった。

上記反応後、内容物を室温まで冷却し、未反応のテトラフルオロエチレンガスを排出した後、エマルジョン状の内容物を取り出した。次いで、塩

— 35 —

の性状を指触にて観察し耐寒性を調べた。これらの結果を表-3に他の実施例などの場合とともに示した。

実施例 2~10. 比較例 1

表-1に示した仕込量で、上記各合成例で得た変性ポリオルガノシロキサンエマルジョンE-2~6と、モノマーおよびモノマー混合物を用いた以外は実施例1の場合と同様に重合反応を行なった。つまり、前記変性ポリオルガノシロキサンエマルジョンE-2~6と、(B)成分としてのテトラフルオロエチレン(B-1)、フッ化ビニリデン(B-2)と、(C)成分としてのプロピレン(C-1)とを表-1の組成比に選り反応温度80℃、反応時間6時間にそれぞれ設定して反応を行なった。この反応で得たポリフルオロオレフィン-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体の収量および生成共重合体の構成、つまりポリオルガノシロキサン(S)、オレフィン化合物(前記B-1, B-2, C-1)の組成の分析結果を表-2に示す。なお、反応中、系の圧力を一定に保つため仕込みモノマ

— 37 —

化カルシウム水溶液を加えてエマルジョンを凝固させ、得られたポリマーを水洗した後、50℃、減圧下で乾燥し、目的とするポリフルオロオレフィン-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体を得た。この共重合体は四塩化炭素CCl₄で抽出されるものが、ほとんどない黄白色均一なポリマーであった。

また、元素分析、¹H、C、F-NMR分析の結果、ポリフルオロエチレン単位の含量は59%であった。

上記で得た共重合体2gをアルミシャーレに採り、これを300℃のギヤー式老化試験機で20時間加熱処理し、質量変化を測定した。また、この共重合体1gをイソオクタン50g中に浸漬し、25℃にて8時間振とうした後、イソオクタンを除去して不溶物の重量を測定し、不溶率を測定した。一方、前記共重合体1gを5% H₂SO₄水溶液に浸漬し、25℃にて24時間放置した後の共重合体の性状(耐薬品性)を熱視にて観察した。さらに、前記共重合体を-20℃の恒温槽に4時間放置した後の共重合体

— 36 —

あるいは仕込みと同一モル比のモノマー混合物を補給した。また前記変性ポリオルガノシロキサンエマルジョンの成分比は固形分として表示した。

また、生成した共重合体の外観は、実施例1~5、8、10の場合黄白色均一であり、実施例6、7、9の場合は白色均一であった。一方比較例の場合は白色不均一で相分離が起っていた。

上記によって得た各共重合体について、実施例1の場合と同じ条件で質量変化率やイソオクタンに対する溶解性などを測定乃至観察評価した結果を表-3に合せて示した。(以下余白)

— 38 —

表 - 1

		(A成分)		(B成分)		(C成分)
	1	E-1	25	B-1	20	—
実 施 例	2	E-2	"	"	"	"
	3	E-3	"	"	"	"
	4	E-4	"	"	"	"
	5	E-5	"	"	"	"
	6	E-1	"	B-2	13	"
	7	"	"	"	9	"
				B-1	6	
	8	"	"	"	12	C-1 3.4
	9	"	"	B-2	9	" 2.5
	10	"	"	B-1	7	" 2.0
				B-2	7.7	—
比較例		E-6	"	B-1	15	

(以下余白)

- 39 -

表 - 2

		収 量	共 重 合 体 組 成 （ 重 量 比 ）			
			(S)	(B-1)	(B-2)	(C-1)
実 施 例	1	61	41	59		
	2	57	44	56		
	3	53	47	53		
	4	54	46	54		
	5	48	52	48		
	6	42	60	40		
	7	47	53	25	22	
	8	43	58	30	12	
	9	39	64	24	12	
	10	56	45	25	23	7
比 較 例		50	50	50		

- 40 -

表 - 3

		質量変化率(%)	不溶率(%)	耐薬品性	耐寒性
実 施 例	1	-4.5	99.4	変化無	変化無
	2	-4.7	96.2	"	"
	3	-5.2	94.7	"	"
	4	-5.0	94.5	"	"
	5	-5.3	93.3	"	"
	6	-8.2	90.8	"	"
	7	-6.8	87.2	"	"
	8	-8.6	89.1	"	"
	9	-9.1	87.5	"	"
	10	-7.4	88.6	"	"
比較例		-13.9	50.2	"	"

[発明の効果]

上記の如く本発明に係るポリフルオロオレフィン-ポリオルガノシロキサングラフト共重合体は、高い共重合性を有するエチレン性不飽和基を含有したポリオルガノシロキサンとフルオロオレフィン単量体とを必須成分として合成されている。

- 41 -

このため高いグラフト率を保持しており、ポリオルガノシロキサンおよびポリフルオロオレフィン双方のセグメントの特性が十分に発揮される。つまり、前記共重合体はすぐれた耐熱性、耐薬品性、耐油性および耐寒性などを保持、発揮するばかりでなく、強度、硬度、伸びなど良好な機械的特性を有している。しかも成形性も良くかつ、製造に複雑な操作、工程を要しないので前記各種特性の良好さと相俟って、各種構造材料などとして実用上多くの利点をもたらすものと言える。

出願人 東芝シリコン株式会社

同 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 須山 佐一

同 同 井上 誠一

- 42 -

第1頁の続き

⑫発明者	座間	義明	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 内
⑫発明者	梅田	逸樹	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 内
⑫発明者	片山	誠三	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 内